CHEMISCHE

UND

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNG

DES

GROSSEN SPRUDELS

ZU

BAD NEUENAHR

IM AHRTHALE.

AUSGEFÜHRT IM

CHEMISCHEN LABORATORIUM FRESENIUS

VON

PROFESSOR DR. ERNST HINTZ,
DIRECTOR UND MITINHABER DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS
ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. L. GRÜNHUT,
DOCENT UND ABTHEILUNGS-VORSTEHER AM CHEMISCHEN LABORATORIUM FRESENIUS
ZU WIESBADEN.

Die Gründung des Bades Neuenahr geschah auf die auch heute noch vorhandenen beiden Brunnen, den Augusta-Brunnen und den Victoria-Brunnen*).

Später erbohrte die Actien-Gesellschaft zur Gründung des Bades Neuenahr im Ahrthale den in der Nähe des Kurhôtels gelegenen kleinen Sprudel, welcher als kalte Quelle, nach Auffindung des Grossen Sprudels, nur noch als Kühlwasser für die mit dem Thermalwasser des Grossen Sprudels beschickten Bäder dient.

Der Grosse Sprudel wurde am 3. October 1861 in einer Tiefe von 89,7 m erbohrt, wobei er mit grosser Heftigkeit ausbrach, faustdicke Grauwackensteine bis zu 18 m Höhe in seinen schäumenden Wasserstrahlen emporschleudernd. Um die Ausströmung des Grossen Sprudels zu regeln, wurde damals auf das Bohrloch ein cylindrisches, mit Flanschen versehenes, gusseisernes Rohr aufgesetzt und mit Schrauben fest verbunden, welches seitliche Ausflussöffnungen besass und an dem oberen Ende mit einem in einen Hahn endigenden Gussstück verschlossen war.

In der Absicht, den neuerbauten Badehäusern das Mineralwasser unter Ausschluss atmosphärischer Luft zuzuführen, wollte man im Frühjahr 1899 neue Einrichtungen treffen, das Wasser des Grossen Sprudels direct dem Steigrohr durch seitliche Abzweigung von grösserem Durchmesser entnehmen und den neuen Thermalbädern zuleiten. Zu diesem Zweck wurde am 2. März 1899 die oben beschriebene alte Fassung abgenommen, was einen kolossalen Ausbruch des entfesselten Sprudels zur Folge hatte. Nach etwa einer Stunde ging der Sprudel zurück, kehrte von Zeit zu Zeit in Ausbrüchen wieder, nahm aber auch nach provisorischem Anbringen der alten Fassung den regelmässigen Abfluss nicht wieder auf.

---

*) Die allgemeinen Angaben sind theilweise entnommen aus dem Vortrage des Herrn Kurdirektor Rütten, Neuenahr, über die Vorgänge am Grossen Sprudel im März 1899, Verhandlungen der VIII. Jahres-Versammlung des Allgemeinen Deutschen Bäderverbandes in Norderney, S. 56.

Um die Stetigkeit des Ausflusses auf's Neue zu erzielen, wurde zu dem in anderen ähnlichen Fällen erprobten Mittel gegriffen, den Sprudel hoch zu pumpen, indem man eine stark wirkende Dampfpumpe mit 3 m tief eingeführtem Saugrohre in Wirksamkeit treten liess. Man erzielte in dieser Weise einen vollen Erfolg und am Ostersonntag, 2. April 1899, sprudelte die Quelle in altgewohnter Weise.

Bei den auszuführenden Arbeiten sank der Sprudel noch zweimal unter Niveau, doch liess sich stets durch kräftiges Pumpen der regelmässige, stetige, freiwillige Ausfluss wieder herbeiführen.

Dieser freiwillige Ausfluss des Grossen Sprudels ist seit Fertigstellung der Arbeiten ununterbrochen bestehen geblieben. Es ist nunmehr das Steigrohr in dem aufgesetzten Rohrtheil an dem oberen Ende durch einen Blindflansch verschlossen. Das Steigrohr befindet sich in der Mitte eines auscementirten Bassins, in das aus dem Steigrohr sich durch 2 an dasselbe angesetzte seitliche Röhren Wasser unausgesetzt ergiesst, während 2 in dem Bassin angebrachte Oberabläufe einen geregelten Abfluss ermöglichen.

Aus dem Steigrohr führen ferner directe Leitungen nach der Trinkhalle und den Thermalbädern.

Die erstere Leitung gestattet auch, neben dem Cementbassin, in welches der Grosse Sprudel austritt, Wasser desselben, also unmittelbar aus dem Steigrohr, zu entnehmen. Auf diese Abfüllmöglichkeit machen wir ganz besonders aufmerksam, weil wir später auf dieselbe zurückkommen werden.

Der Grosse Sprudel liefert ganz ungeheuere Mengen Wasser, was man sofort erkennt, wenn man, an dem Cementbassin stehend, den regen Wasserwechsel beobachtet. Mit dem Wasser treten grosse Mengen von Kohlensäure auf. Dieselbe ist in solchen Massen vorhanden, dass sie bei ruhiger, stehender Luft störend wirken kann, indem sie dann den Zutritt zu dem Cementbassin, welches in einer Vertiefung gelegen ist, zu dem 18 Stufen hinunter führen, unmöglich macht.

Das Wasser des Grossen Sprudels ist wiederholt untersucht worden.

Die erste chemische Analyse des Grossen Sprudels wurde im Jahre 1861 von Dr. Mohr, Medicinalrath und Professor der Pharmacie zu Bonn, vorgenommen; wiederholt wurden solche Analysen in den Jahren 1863, 1865 und 1868.

Die letzte ausführliche chemische Untersuchung des Grossen Sprudels wurde im Jahre 1894 von R. Fresenius und E. Hintz*) ausgeführt.

Den Fortschritten der Wissenschaft Rechnung tragend, ertheilte die Actien-Gesellschaft zur Gründung des Bades Neuenahr im Ahrthale den Auftrag zu einer neuen, ganz ausführlichen chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchung des Grossen Sprudels, über deren Ausführung wir nachstehend Bericht erstatten.

Untersuchung des Wassers des Grossen Sprudels zu Bad Neuenahr.

Um das zur Analyse erforderliche Wasser der Quelle zu entnehmen und die Bestimmungen auszuführen und vorzubereiten, soweit dies an der Quelle selbst geschehen muss, begaben wir uns nach Bad Neuenahr und führten am 11. und 12. November 1901 die betreffenden Arbeiten aus.

A. Chemische Untersuchung.

Das Wasser des Grossen Sprudels ist farblos und vollständig klar. Hier und da beobachtet man in demselben vereinzelte Ockerflöckchen und scharf begrenzten weissen Sand. Schüttelt man das der Quelle frisch entnommene Wasser in halbgefüllter Flasche, so entbindet sich Kohlensäure, während gleichzeitig ein schwacher, an Schwefelwasserstoff, bezw. Kohlenwasserstoff erinnernder Geruch wahrnehmbar wird.

Das Wasser besitzt einen weichen, den vorhandenen Gehalt an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul verrathenden Geschmack.

Die Temperatur des Grossen Sprudels wurde von uns am 11. November 1901 gemessen, indem wir ein mit dem Normal-Thermometer verglichenes Maximumthermometer an einem 1 *m* langen Stock etwas seitwärts der Mündung des seitlichen Ausflussrohres in das Sprudel-

*) Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag, 1894.

becken einsenkten. Eine Messung durch Einsenken bis direct in die nach oben weisende Mündung der seitlichen Ausflussröhre des Steigrohrs oder wenigstens genau vertical über derselben, war wegen des starken Stossens der ausströmenden Wassermassen, welche das Thermometer zu zertrümmern drohten, unmöglich. Wir beobachteten so + 34,2 ⁰ C. bei einer Lufttemperatur von + 13,0 ⁰ C. Die Messung wurde von uns am 4. October 1902 wiederholt, doch bedienten wir uns dieses Mal eines 1,25 *m* langen Stockes, so dass wir nunmehr der Ausflussmündung näher kamen. Wir fanden dieses Mal + 34,75 ⁰ C. bei einer gleichzeitigen Lufttemperatur von + 4,2 ⁰ C. Auch bei dieser Messung befand sich das Thermometer noch 50 *cm* über dem Ausflussrohr; tiefer zu gehen erschien aus den angeführten Gründen gleichfalls nicht rathsam.

R. Fresenius und E. Hintz hatten im Jahre 1894 für die Temperatur im Cementbassin denselben Werth + 34,2 ⁰ C. gefunden, den wir beobachten konnten. In einer der bei der damaligen Fassung zugänglichen seitlichen Ausflussöffnungen, aus welchen die Quelle sich in das Bassin ergiesst, fanden sie mit dem Maximumthermometer den etwas höheren Werth + 35,6 ⁰ C. Wir glauben aus der Uebereinstimmung der 1894 und 1901 im Bassin beobachteten Werthe den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Temperatur des Grossen Sprudels unverändert geblieben ist. In dieser Ansicht bestärkt uns die uns gewordene Mittheilung, dass während der oben erwähnten Arbeiten am Grossen Sprudel im Jahre 1899 an dem mit der Pumpe geförderten Wasser täglich wiederholt die unveränderte Temperatur festgestellt werden konnte. Wenn dieses Mal ein Werth in Höhe von + 35,6 ⁰ C. von uns nicht beobachtet wurde, so liegt dies offenbar nur an den veränderten Bedingungen, unter denen die Messung vorgenommen werden musste.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde bei 15 ⁰ C. zu 1,002254 gefunden.

Auf eine Bestimmung des Wasserreichthums der Quelle wurde verzichtet, da man derselben keinen Abfluss schaffen kann, welcher frei und unbehindert ist.

Wir thaten dies um so mehr, als 1894 folgender Versuch bereits ausgeführt worden war:

Nachdem das Cementbassin genau ausgemessen war, so dass man dessen Inhalt berechnen konnte, schloss man alle Leitungen, welche Wasser aus dem Steigrohr führen, ab, mit Ausnahme der beiden das

Cementbassin speisenden Einmündungen von 5,5 und 6,0 cm lichter Weite und bestimmte nun in welcher Zeit der Grosse Sprudel den bekannten Rauminhalt des Bassins bis zu den Oberabläufen ausfüllt. Erforderlich waren hierzu 27 Minuten. Hieraus berechnet sich, dass unter diesen Bedingungen der Grosse Sprudel in einer Stunde 195,555 Hektoliter Wasser, also in 24 Stunden 4693,32 Hektoliter Wasser liefert.

Die Wassermenge, welche der Grosse Sprudel bei freiem Abfluss aus dem Steigrohr geliefert haben würde, wäre natürlich weit grösser, und sicher das Vielfache der damals bestimmten Wassermenge gewesen.

Die Mächtigkeit des Grossen Sprudels geht auch daraus hervor, dass Messungen während des im Frühjahr 1899 vorübergehend vorgenommenen Pumpens ergaben, dass die geförderte Wassermenge je nach der Leistungsfähigkeit der arbeitenden Pumpe beliebig vergrössert werden konnte. Bei dieser Gelegenheit wurde sogar eine Förderung von 500 Hektoliter Wasser pro Stunde festgestellt.

Unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft scheidet sich aus dem Wasser des Grossen Sprudels nach einiger Zeit ein röthlicher Niederschlag ab. Dieser Vorgang findet auch in dem Cementbassin statt, in welchem die Quelle gewöhnlich sprudelt, und führt dort zu der Bildung des rothen Sinters, welcher den Boden des Cementbassins, lose aufgelagert, bedeckt.

Die qualitatitive Analyse des Wassers liess folgende Bestandtheile erkennen:

Basen:	Säuren und Halogene:
Natron,	Chlor,
Kali,	Brom,
Ammon,	Jod,
Lithion,	Schwefelsäure,
Kalk,	Kohlensäure,
(Baryt),	(Salpetersäure),
(Strontian),	Phosphorsäure,
Magnesia,	Arsensäure,
Eisenoxydul,	Borsäure,
Manganoxydul,	Kieselsäure,
(Zinkoxyd),	(Titansäure).
(Thonerde).	

Die eingeklammerten Bestandtheile konnten, weil in zu geringer Menge vorhanden, nicht quantitativ bestimmt werden.

Das zur quantitativen Analyse verwendete Wasser entnahmen wir der Quelle und zwar neben dem Cementbassin aus der nach der Trinkhalle führenden Leitung, also unmittelbar aus dem Steigrohre. Das Wasser wurde in mit Glasstopfen versehene Flaschen gefüllt und dann in das Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Bei der Füllung wurde besonders darauf geachtet, dass die abgefüllten Flaschen frei von vereinzelten Ockerflöckchen und Sand waren, auf deren Vorkommen wir oben bereits hingewiesen haben.

Bei der Einleitung der Bestimmung der Kohlensäure an der Quelle hatten wir mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass an dem betreffenden Hahn, an welchem wir abfüllten, nicht nur Wasser ausströmte, sondern auch Kohlensäure von dem Grossen Sprudel ausgeblasen wurde. Um letztere Kohlensäure, also die ausgeblasene, auszuschliessen, führten wir eine Leitung bis auf den Boden eines tiefen Trogs und füllten die Apparate für die Bestimmung der Kohlensäure theilweise nach längerem Durchleiten des Mineralwassers seitlich der Wasser zuführenden Röhre auf dem Boden des Trogs.

Die Methode der Analyse war im Allgemeinen die, welche in der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Dr. C. R. Fresenius, 6. Aufl., Bd. II, S. 203—223 beschrieben ist. Alle irgend wesentlichen Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt.

Im Folgenden sind unter I die Originalzahlen, unter II die Berechnung der Analyse, unter III die Controle derselben und unter IV die Zusammenstellung der Resultate mitgetheilt. Um Vergleiche zu ermöglichen, ist für di sen Abschnitt die bisher übliche Berechnungsweise beibehalten worden.

I. Originalzahlen.

1. Bestimmung des Chlors.

a) 500,90 *g* Wasser lieferten 0,1009 *g* Silber, entsprechend . . . . 0,201437 p. M.

b) 500,60 *g* Wasser lieferten 0,1003 *g* Silber, entsprechend . . . . 0,200360 « «

Mittel . . 0,200899 p. M.

Zieht man hiervon ab das dem Brom und dem Jod entsprechende Silber, nämlich:

für Brom Silber (nach 2 b) . 0,000254 p. M.

für Jod Silber (nach 2 a) . . 0,000002 « «

Summe . . 0,000256 « «

so bleibt Silber . . 0,200643 p. M.

entsprechend Chlor . 0,065902 « «

2. Bestimmung des Jods und des Broms.

a) 40650 *g* Wasser lieferten so viel freies, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod, dass zu dessen Ueberführung in Jodnatrium 0,32 *cc* einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron erforderlich waren, von welcher 0,55 *cc* 0,000191 *g* Jod entsprachen. Hieraus berechnet sich ein Gehalt an Jod von 0,000111 *g*, entsprechend 0,0000027 p. M.

entsprechend Silber . 0,000002 « «

b) Die vom Jod befreite Flüssigkeit gab, mit Silberlösung gefällt, etc. Chlor-Bromsilber 3,8705 *g*.

3,7393 *g* desselben ergaben im Chlorstrome geschmolzen eine Gewichtsabnahme von 0,0041 *g*. Die Gesammtmenge des Chlor-Bromsilbers hätte somit abgenommen . . . . 0,004244 *g*

Hieraus berechnet sich der Bromgehalt der 40650 *g* Wasser zu 0,007624 *g* Brom oder . . . . 0,000188 p. M.

entsprechend Silber . 0,000254 « «

3. Bestimmung der Schwefelsäure.

a) 1000,8 *g* Wasser lieferten 0,1503 *g* schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,051501 p. M.
b) 1002,1 *g* Wasser lieferten 0,1498 *g* schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,051263 « «
Mittel . .	0,051382 p. M.

4. Bestimmung der Kohlensäure.

a) 200,569 *g* Wasser lieferten in Natronkalkröhren aufgefangene Kohlensäure 0,4548 *g*, entsprechend . .	2,267549 p. M.
b) 209,978 *g* Wasser lieferten 0,4756 *g* Kohlensäure, entsprechend	2,264999 « «
c) 129,919 *g* Wasser lieferten 0,2954 *g* Kohlensäure, entsprechend	2,273725 « «
d) 169,734 *g* Wasser lieferten 0,3831 *g* Kohlensäure, entsprechend	2,257061 « «
Mittel . .	2.265834 p. M.

5. Bestimmung der Kieselsäure.

a) 1999,8 *g* Wasser lieferten 0,0426 *g* Kieselsäure, entsprechend	0,021302 p. M.
b) 1002,5 *g* Wasser lieferten 0,0212 *g* Kieselsäure, entsprechend	0,021147 « «
Mittel . .	0,021225 p. M.

6. Bestimmung des Eisenoxyduls.

a) Das in 5a erhaltene Filtrat lieferte reines Eisenoxyd 0,0185 *g*, entsprechend Eisenoxydul . . .	0,008326 p. M.
b) Das in 5b erhaltene Filtrat lieferte 0,0188 *g* Eisenoxyd, entsprechend Eisenoxydul	0,008755 « «
Mittel . .	0,008541 p. M.

7. Bestimmung des Kalks.

a) Das in 6 a erhaltene Filtrat wurde in schwach essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt und der oxalsaure Kalk in kohlensauren Kalk übergeführt. Es wurden erhalten 0,4213 *g* kohlensaurer Kalk, entsprechend	0,210671 p. M.
b) Das Filtrat von 6 b lieferte, ebenso wie a behandelt, 0,4315 *g* kohlensauren Kalk, entsprechend .	0,211230 « «
Mittel . .	0,210951 p. M.
entsprechend Kalk . .	0,118133 « «

8. Bestimmung der Magnesia.

a) Das Filtrat von 7 a lieferte 0,8758 *g* pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia . .	0,158723 p. M.
b) Das Filtrat von 7 b lieferte 0,8919 *g* pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia . .	0,158239 « «
Mittel . .	0,158481 p. M.

9. Bestimmung der Alkalien.

a) 1000,8 *g* Wasser lieferten 0,9528 *g* vollkommen reine Chloralkalimetalle, entsprechend	0,952038 p. M.
b) 1002,1 *g* Wasser lieferten 1,1617 *g* vollkommen reine Alkalisulfate, entsprechend	1,159265 « «

10. Bestimmung des Kalis.

a) Aus den in 9 a erhaltenen Chloralkalimetallen wurde das Kali als Kaliumplatinchlorid abgeschieden.	
1000,8 *g* Wasser lieferten 0,1598 *g* Kaliumplatinchlorid, entsprechend Kali	0,030994 p. M.
b) 1001,5 *g* Wasser lieferten 0,1590 *g* Kaliumplatinchlorid, entsprechend Kali	0,030818 « «
Mittel . .	0,030906 p. M.
entsprechend Chlorkalium	0,048899 « «
entsprechend schwefelsaurem Kali	0,057145 « «

11. Bestimmung des Lithions.

18220 *g* Wasser lieferten reines basisch phosphorsaures Lithion 0,0525 *g*, entsprechend Lithion . . .		0,001119 p. M.
entsprechend Chlorlithium		0,003163 « «
entsprechend schwefelsaurem Lithion		0,004099 « «

12. Bestimmung des Natrons.

a) Chloralkalimetalle sind vorhanden (nach 9 a) .		0,952038 p. M.
Davon geht ab:		
Chlorkalium (nach 10)	0,048899 p. M.	
Chlorlithium (nach 11)	0,003163 « «	
Summe . .		0,052062 « «
Rest Chlornatrium		0,899976 p. M.
entsprechend Natron		0,477679 « «
b) Schwefelsaure Alkalien sind vorhanden (nach 9 b)		1,159265 p. M.
Davon geht ab:		
Schwefelsaures Kali (nach 10) .	0,057145 p. M.	
Schwefelsaures Lithion (nach 11)	0,004099 « «	
Summe . .		0,061244 « «
Rest schwefelsaures Natron		1,098021 p. M.
entsprechend Natron		0,479650 « «
Im Mittel aus a) und b) Natron		0,478665 p. M.

13. Bestimmung des Ammoniaks.

2050,0 *g* Wasser wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf ein kleines Volumen eingekocht und alsdann mit gebrannter Magnesia destillirt. Das Destillat wurde in $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und der Ueberschuss der letzteren mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurückbestimmt. Zur Neutralisation des übergegangenen Ammoniaks waren erforderlich 1,23 *cc* $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

Hieraus berechnet sich Ammoniumoxyd . . . . 0,001565 p. M.

14. Bestimmung des Manganoxyduls.

40650 *g* Wasser lieferten 0,0165 *g* Manganoxyduloxyd, entsprechend Manganoxydul . . . . 0,000378 p. M.

15. Bestimmung der Borsäure.

5498,5 *g* Wasser wurden auf einen kleinen Rest verdampft, mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung versetzte man mit Kalilauge bis eben alkalisch und verdampfte alsdann zur Trockne. Den Rückstand brachte man in ein Kölbchen, durchtränkte denselben mit Schwefelsäure, setzte Methylalkohol zu, destillirte aus einem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes ab und wiederholte die Destillation mit Methylalkohol bis die zuletzt übergehenden Antheile keinen Borsäure-Methyläther mehr enthielten. Sämmtliche Destillate wurden in reiner Kalilauge aufgefangen, der Methylalkohol abdestillirt und die im Rückstand enthaltene Borsäure in Borfluorkalium übergeführt. Man erhielt 0,0236 *g* reines Salz, entsprechend Borsäure . 0,001191 p. M.

16. Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure.

a) 40980 *g* Wasser, der Inhalt eines grossen Ballons, wurden auf etwa 6 *l* eingedampft und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, etwas reines Eisenchlorid hinzugefügt und alsdann der abfiltrirte, zum grössten Theil aus kohlensaurem Kalk bestehende Niederschlag nach und nach wieder in die Lösung eingetragen. Nach wiederholtem Mischen der so neutralisirten Lösung liess man den entstandenen Niederschlag, welcher alle Arsensäure und Phosphorsäure enthalten musste, sich absetzen, filtrirte denselben ab und löste nach dem Auswaschen in Salzsäure. Die salzsaure Lösung wurde heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Stehen wurde filtrirt, der Niederschlag mit Ammoniak ausgezogen, die ammoniakalische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt und die letztere durch Abdampfen mit Schwefelsäure verjagt. Alsdann wurde der Rückstand mit Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht in einen Destillationsapparat gebracht und unter Zusatz von etwas Eisenchlorür destillirt. Das erhaltene Destillat enthielt sämmtliches Arsen. Durch Fällen desselben mit Schwefelwasserstoff ergaben sich 0,0071 *g* Arsensulfür, entsprechend Arsensäure . . . . 0,000167 p. M.

b) In dem in a) bei der ersten Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Filtrat wurde die Phosphorsäure nach Abscheidung der Kieselsäure in bekannter Weise als phosphormolybdänsaures Ammon gefällt

und als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Es ergaben sich 0,0282 *g* pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Phosphorsäure . . . . 0,000439 p. M.

17. Bestimmung der beim Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen des erhaltenen Rückstandes in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon sich ergebenden Sulfate etc.

a) 318,328 *g* Wasser lieferten 0,6213 *g* Sulfate etc., entsprechend . . . . 1,951760 p. M.

b) 319,267 *g* Wasser lieferten 0,6260 *g* Sulfate etc., entsprechend . . . . 1,960741 « «

Mittel . . 1,956251 p. M.

II. Berechnung der Analyse.

a) Schwefelsaures Kali.

Kali ist vorhanden (nach 10)	0,030906 p. M.
bindend Schwefelsäure	0,026239 « «
zu schwefelsaurem Kali . .	0,057145 p. M.

b) Schwefelsaures Natron.

Schwefelsäure ist vorhanden (nach 3)	0,051382 p. M.
Davon ist gebunden an Kali (a)	0,026239 « «
Rest: Schwefelsäure . .	0,025143 p. M.
bindend Natron	0,019503 « «
zu schwefelsaurem Natron . .	0,044646 p. M.

c) Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden (nach 1)	0,065902 p. M.
bindend Natrium	0,042850 « «
zu Chlornatrium . .	0,108752 p. M.

d) Bromnatrium.

Brom ist vorhanden (nach 2 b)	0,000188 p. M.
bindend Natrium	0,000054 « «
zu Bromnatrium . .	0,000242 p. M.

e) Jodnatrium.

Jod ist vorhanden (nach 2 a)	0,0000027 p.M.
bindend Natrium	0,0000005 « «
zu Jodnatrium . .	0,0000032 p.M.

f) Phosphorsaures Natron.

Phosphorsäure ist vorhanden (nach 16 b)	0,000439 p. M.
bindend Natron (2 Aequiv.)	0,000384 « «
« Wasser (1 Aequiv.)	0,000056 « «
zu phosphorsaurem Natron . .	0,000879 p. M.

g) Arsensaures Natron.

Arsensäure ist vorhanden (nach 16 a)	0,000167 p. M.
bindend Natron (2 Aequiv.)	0,000090 « «
« Wasser (1 Aequiv.)	0,000013 « «
zu arsensaurem Natron . .	0,000270 p. M.

h) Borsaures Natron.

Borsäure ist vorhanden (nach 15)	0,001191 p. M.
bindend Natron ($^1/_2$ Aequiv.)	0,000528 « «
zu zweifach borsaurem Natron . .	0,001719 p. M.

i) Kohlensaures Natron.

Natron ist vorhanden (nach 12)		0,478665 p. M.
Davon ist gebunden:		
an Schwefelsäure (b)	0,019503 p. M.	
« Phosphorsäure (f)	0,000384 « «	
« Arsensäure (g)	0,000090 « «	
« Borsäure (h)	0,000528 « «	
als Natrium an Chlor (c)	0,057722 « «	
« « « Brom (d)	0,000073 « «	
« « « Jod (e)	0,000001 « «	
Summe . .		0,078301 p. M.
Rest: Natron . .		0,400364 p. M.
bindend Kohlensäure . .		0,283672 « «
zu einfach kohlensaurem Natron . .		0,684036 p. M.

k) Kohlensaures Lithion.

Lithion ist vorhanden (nach 11)	0,001119 p. M.
bindend Kohlensäure	0,001638 « «
zu einfach kohlensaurem Lithion . .	0,002757 p. M.

l) Kohlensaures Ammon.

Ammoniumoxyd ist vorhanden (nach 13)	0,001565 p. M.
bindend Kohlensäure	0,001320 « «
zu einfach kohlensaurem Ammon . .	0,002885 p. M.

m) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden (nach 7)	0,118133 p. M.
bindend Kohlensäure	0,092819 « «
zu einfach kohlensaurem Kalk . .	0,210952 p. M.

n) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden (nach 8)	0,158481 p. M.
bindend Kohlensäure	0,172774 « «
zu einfach kohlensaurer Magnesia . .	0,331255 p. M.

o) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden (nach 6)	0,008541 p. M.
bindend Kohlensäure	0,005220 « «
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul . .	0,013761 p. M.

p) Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden (nach 14)	0,000378 p. M.
bindend Kohlensäure	0,000234 « «
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul . .	0,000612 p. M.

q) Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden (nach 5)	0,021225 p. M.

r) Freie Kohlensäure.

Gesammt-Kohlensäure ist vorhanden (nach 4) . . .		2,265834 p. M.
Davon ist zu einfachen Carbonaten gebunden:		
an Natron (i)	0,283672 p. M.	
« Lithion (k)	0,001638 « «	
« Ammon (l)	0,001320 « «	
« Kalk (m)	0,092819 « «	
« Magnesia (n)	0,172774 « «	
« Eisenoxydul (o)	0,005220 « «	
« Manganoxydul (p)	0,000234 « «	
Summe . .		0,557677 p. M.
Rest: Kohlensäure . .		1,708157 p. M.
Davon ist mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden		0,557677 « «
Rest: völlig freie Kohlensäure . .		1,150480 p. M.

III. Controle der Analyse.

Berechnet man die einzelnen Bestandtheile des Wassers auf den Zustand, in welchem sie in dem Rückstande enthalten sein müssen, der in 17 durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon erhalten wurde, so erhält man folgende Zahlen:

Gefunden:	Natron 0,478665 p. M., berechnet als schwefelsaures Natron	1,095765 p. M.
«	Kali 0,030906 p. M., berechnet als schwefelsaures Kali	0,057145 « «
«	Lithion 0,001119 p. M., berechnet als schwefelsaures Lithion	0,004099 « «
«	Kalk 0,118133 p. M., berechnet als schwefelsaurer Kalk	0,287021 « «
«	Magnesia 0,158481 p. M., berechnet als schwefelsaure Magnesia	0,472851 « «
«	Eisenoxydul 0,008541 p. M., berechnet als Eisenoxyd	0,009490 « «
«	Manganoxydul 0,000378 p. M., berechnet als schwefelsaures Manganoxydul . .	0,000804 « «
«	Phosphorsäure	0,000439 « «
«	Arsensäure	0,000167 « «
«	Borsäure	0,001191 « «
«	Kieselsäure	0,021225 « «
	Summe . .	1,950197 p. M.
Direct gefunden wurden (nach 17)	. . . . .	1,956251 « «

IV. Zusammenstellung der Resultate.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen Wasser:
Kohlensaures Natron	0,684036
« Lithion	0,002757
« Ammon	0,002885
Schwefelsaures Natron	0,044646
Chlornatrium	0,108752
Bromnatrium	0,000242
Jodnatrium	0,000003
Phosphorsaures Natron	0,000879
Arsensaures Natron	0,000270
Doppelt borsaures Natron	0,001719
Schwefelsaures Kali	0,057145
Kohlensaurer Kalk	0,210952
Kohlensaure Magnesia	0,331255
Kohlensaures Eisenoxydul	0,013761
« Manganoxydul	0,000612
Kieselsäure	0,021225
Summe	1,481139
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,557677
Kohlensäure, völlig freie	1,150480
Summe aller Bestandtheile	3,189296

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaurer Baryt	geringe Spur.
« Strontian	« «
Kohlensaures Zinkoxyd	Spur.
Salpetersaures Natron	«
Thonerdeverbindungen	geringe Spur.
Titansäure	« «

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen Wasser:
Doppelt kohlensaures Natron	0,967708
« « Lithion	0,004395
« « Ammon	0,004205
Schwefelsaures Natron	0,044646
Chlornatrium	0,108752
Bromnatrium	0,000242
Jodnatrium	0,000003
Phosphorsaures Natron	0,000879
Arsensaures Natron	0,000270
Doppelt borsaures Natron	0,001719
Schwefelsaures Kali	0,057145
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,303771
« kohlensaure Magnesia	0,504029
« kohlensaures Eisenoxydul	0,018981
« « Manganoxydul	0,000846
Kieselsäure	0,021225
Summe	2,038816
Kohlensäure, völlig freie	1,150480
Summe aller Bestandtheile	3,189296

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Vergl. a) *β*.

c) Die kohlensauren Salze als wasserhaltige Bicarbonate, die Kieselsäure als Hydrat und im Uebrigen sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewichtstheilen Wasser:
Doppelt kohlensaures Natron	1,083884
« « Lithion	0,005066
« « Ammon	0,004746
Schwefelsaures Natron	0,044646
Chlornatrium	0,108752
Bromnatrium	0,000242
Jodnatrium	0,000003
Phosphorsaures Natron	0,000879
Arsensaures Natron	0,000270
Doppelt borsaures Natron	0,001719
Schwefelsaures Kali	0,057145
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,341784
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,574788
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,021118
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,000942
Kieselsäurehydrat	0,027557
Summe . .	2,273541
Kohlensäure, völlig freie	1,150480
Summe aller Bestandtheile . .	3,424021

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Siehe a) *β*.

d) Auf Volumina berechnet, beträgt bei der im Bassin gemessenen Temperatur 34,2 ° C. und Normalbarometerstand in 1000 *cc* Wasser:

α) die völlig freie Kohlensäure . . . . 656,49 *cc*,

β) die freie und halbgebundene Kohlensäure . . 974,71 *cc*.

B. Physikalisch-chemische Untersuchung.

Die Untersuchung wurde direct an der Quelle und an frisch entnommenem Mineralwasser am 11. und 12. November 1901 ausgeführt, also gleichzeitig mit der Entnahme des Wassers für die chemische Analyse. Es ist sonach jener Forderung Genüge geleistet, nach der zur chemischen und zur physikalisch-chemischen Untersuchung identische Wasserproben zu verwenden sind.

Die physikalisch-chemische Untersuchung der Mineralquellen ist durch die Ergebnisse neuerer wissenschaftlicher Forschungen über die Natur der Lösungen veranlasst worden. Die heute gültige Theorie lehrt, dass fast jedes Salz in wässriger Lösung nur zu einem bestimmten Theil in unverändertem Zustande enthalten ist, zum anderen Theil dagegen eine Zustandsänderung erfahren hat. Dieselbe besteht darin, dass der betreffende Antheil der Salzmolecüle eine Spaltung in Molecülbruchstücke erfahren hat, welche eine bestimmte elektrische Ladung besitzen und die man Ionen nennt. Die mit positiver Elektricität geladenen Ionen bezeichnet man als Kationen, die negativ geladenen als Anionen. Die Zahl welche angiebt, der wievielte Theil der Salzmolecüle in Ionen gespalten (dissociirt) ist, nennt man den Dissociationsgrad und man bezeichnet den letzteren mit dem Buchstaben α.

Zur Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse, insbesondere zur Bestimmung des Dissociationsgrades, dient die Feststellung der specifischen elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und des Gefrierpunktes Δ der Salzlösungen. Ehe aber die betreffenden, am Neuenahrer Sprudelwasser gewonnenen Ergebnisse wiedergegeben und discutirt werden, ist es nöthig, die Resultate der vorstehend mitgetheilten chemischen Analyse noch in einer anderen Form auszudrücken, welche der theoretischen Grundlage der ganzen Untersuchung sich näher anschliesst.

Die folgende Tabelle gibt den Gehalt eines Liters Mineralwasser in Ionen an und zwar unter der vorläufigen Annahme einer vollständigen Dissociation. Selbstverständlich ist damit zunächst nur eine neue Darstellungsform für die directen Ergebnisse der chemischen Analyse gewählt, die in gleicher Weise wie die frühere Berechnungsweise ein Ausdruck für den Gehalt der Quelle an Einzelbestandtheilen ist, die aber erst im Verein mit den sogleich abzuleitenden weiteren Resultaten ein zutreffendes Bild von der molecularen Constitution des Mineralwassers bieten wird.

Die drei Spalten der Tabelle drücken den Ionengehalt in dreierlei Einheiten aus, nämlich in Grammen pro Liter, in Milligramm-Atom- bezw. -Moleculargewichten (Milli-Molen) pro Liter und schliesslich in Milligramm-Aequivalentgewichten pro Liter.

	Gramm.	Milli-Molen.	Milligramm-Aequivalente.
Kationen in 1 Liter.			
Wasserstoff ($H^{\cdot}$)	0,000355	0,3522	0,3522
Kalium ($K^{\cdot}$)	0,025720	0,6570	0.6570
Natrium ($Na^{\cdot}$)	0,356138	15,4507	15.4507
Lithium ($Li^{\cdot}$)	0,000525	0,0746	0.0746
Ammonium ($NH_4^{\cdot}$) . . .	0,001087	0,0601	0,0601
Calcium ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,084571	2,1143	4,2286
Magnesium ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,095870	3,9355	7,8711
Eisen ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,006658	0,1189	0,2378
Mangan ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0.000293	0,0053	0,0107
			28,9428
Anionen in 1 Liter.			
Chlor (Cl')	0,066050	1,8632	1,8632
Brom (Br')	0,000188	0,0024	0,0024
Jod (J')	0,000003	0,00002	0,00002
Kohlensäure-Ion (HCO_3') .	1,550025	25,4061	25,4061
Kieselsäure-Ion ($HSiO_3'$) .	0,027264	0,3522	0,3522
Schwefelsäure-Ion (SO_4'') .	0,061790	0,6432	1.2865
Tetraborsäure-Ion (B_4O_7'') .	0.001330	0,0085	0,0171
Arsensäure-Ion ($HAsO_4''$) .	0,000204	0,0015	0,0029
Phosphorsäure-Ion (HPO_4'')	0,000595	0,0062	0,0124
	2,278666*)	51,0519	28,9428
Freie Kohlensäure (CO_2) in 1 Liter	1,153073	26,2062	
	3.431739	77,2581	

*) Diese Summe entspricht dem Gehalte eines Liters Neuenahrer Sprudelwassers an gelösten Salzen. Dividirt man sie durch das specifische Gewicht (1,002251), so erhält man 2,273541 g in 1 kg, also übereinstimmend mit dem Ergebniss auf S. 224.

Bei der vorstehenden Berechnung wurde angenommen, dass Borsäure in Form von Tetraboraten, Arsensäure und Phosphorsäure in Form einfach saurer Salze, beziehungsweise also in Form der zweiwerthigen Ionen B_4O_7'', $HAsO_4''$ und HPO_4'' vorhanden sind. Es schliesst sich das den Annahmen an, die sich auf Grund des Verhaltens der Salze genannter Säuren gegen freie Kohlensäure ergeben und steht somit auch in Uebereinstimmung mit dem üblichen Schema der Berechnung von Mineralwasseranalysen. Gleichfalls im Anschluss an letzteres wurde die Kieselsäure als freie in Rechnung gestellt. Wir konnten uns hierbei jedoch in sofern nicht an H. Koeppe anschliessen, als wir die Kieselsäure nicht als SiO_2 anführten, sondern als H_2SiO_3, die wir in die Ionen $H^{\cdot}$ und $HSiO_3'$ zerlegten.

Die Anionen $HAsO_4''$, HPO_4'', HCO_3' und $HSiO_3'$ sind noch einer Dissociation zweiter Ordnung in $H^{\cdot}$ und AsO_4''', $H^{\cdot}$ und PO_4''', $H^{\cdot}$ und CO_3'', bezw. $H^{\cdot}$ und SiO_3'' fähig. Von einer Berücksichtigung dieser zweiten Dissociationstufe glauben wir bis auf weiteres absehen zu dürfen, da sie einerseits bei so schwachen Säuren wie Kohlensäure und Kieselsäure unter normalen Verhältnissen praktisch kaum in Betracht kommt und andererseits bei den geringen Mengen $HAsO_4''$ und HPO_4'' auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

Bei Aufstellung dieses Schemas wurden lediglich die Vorgänge der Dissociation berücksichtigt, secundäre Reactionen dagegen, welche durch Hydrolyse bedingt werden und insbesondere die Ionen der Bicarbonate und Tetraborate betreffen können, vorläufig ausser Acht gelassen.

Alle übrigen Berechnungen bedürfen keiner weiteren Besprechung, weil andere, als die von uns zu Grunde gelegten Anschauungen z. Zt. theoretisch nicht möglich erscheinen.

Die gleiche Art der Zahlen-Gruppirung benutzten wir bereits in unserer Analyse des Rhenser Sprudels*). Wir haben dieselbe auch in der etwas später veröffentlichten Analyse des Karlsbader Sprudels von F. und W. Gintl**) wiedergefunden.

Specifische Leitfähigkeit.

Die Bestimmung der specifischen Leitfähigkeit erfolgte mit Hülfe einer Telephon-Messbrücke, die nach dem von F. Kohlrausch ange-

*) Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag, 1902.

) Balneologische Zeitung **13, 188 u. 196, 1902.

gebenen Princip von Hartmann und Braun, Frankfurt-Bockenheim, gebaut ist. Der gerade ausgespannte Brückendraht des Instrumentes hat eine Länge von 1000 mm. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem Kohlrausch'schen U-förmigen Widerstandsgefäss zwischen platinirten Platinelektroden. Das Widerstandsgefäss war in einen grossen Wasserbehälter eingestellt, der bis zum Niveau des oberen Randes des U-Rohres 14 Liter fasste und von einem schlechten Wärmeleiter (Filzmantel) umhüllt war. Um die Bestimmung möglichst genau bei Quellentemperatur ausführen zu können, liessen wir durch diesen Wasserbehälter während der ganzen Dauer der Arbeit Mineralwasser von dem oben erwähnten Zapfhahn, der in nächster Nähe des Sprudelbeckens in die Trinkhallenleitung eingeschaltet war, hindurchfliessen. Auf diese Weise gelang es, die elektrische Leitfähigkeit des Grossen Sprudels zu Neuenahr bei der gleichen Temperatur, die wir im Cementbassin beobachteten, nämlich bei + 34,2° C., zu messen.

Die Bestimmung der Capacität des Widerstandsgefässes erfolgte bei + 19,6° C.

Wir lassen nunmehr die directen Ergebnisse unserer Messungen folgen, deren Methodik sich streng an die Vorschriften von F. Kohlrausch anlehnte.

Capacität des Widerstandsgefässes.

Inhalt: $^1/_{50}$ Normal-Chlorkalium-Lösung.
Temperatur: + 19,6° C.

Widerstand R im Rheostat.	Ablesung a auf dem Brückendraht.	$\frac{a}{1000-a.}$	Gesuchter Widerstand.
Ω	mm		Ω
1100	487	0,94932	1044,2
1110	486	0,94553	1049,5
1130	480	0,92308	1043,1
1100	486	0,94553	1040,1
1140	479	0,91939	1048,1
1120	482,5	0,93237	1044,3
			1044,9 Ω

Specifische Leitfähigkeit $\varkappa_{19,6^0}$ = 0,002480 (nach Kohlrausch).
Capacität des Gefässes C = 0,002480 × 1044,9 = **2,59135.**

Bestimmung der Leitfähigkeit.

Temperatur: + 34,2 ° C.

Widerstand R im Rheostat.	Ablesung a auf dem Brückendraht.	$\frac{a}{1000-a}$	Gesuchter Widerstand.
Ω	mm		Ω
930	498	0,99203	922,59
940	495	0,98020	921,39
940	496	0,98413	925,08
950	496	0,98413	934,92
930	498	0,99203	922,59
900	508	1,03252	929,27
930	498	0,99203	922,59
			925,5 Ω

$$\varkappa_{34,2^0} = \frac{C}{925,5} = \mathbf{0,0027999 \text{ recipr. Ohm.}}$$

Die specifische Leitfähigkeit des Wassers des Grossen Sprudels zu Neuenahr bei 34,2 ° C., d. h. die Leitfähigkeit einer Schicht von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt, beträgt hiernach 0,0027999 reciproke Ohm.

Aus der Zusammenstellung auf S. 226 ergibt sich, dass 1 Liter Sprudelwasser sowohl 28,9428 mg-Aequivalente Kationen als auch 28,9428 mg-Aequivalente Anionen, folglich auch ebenso viele mg-Aequivalente Salze enthält. Die Aequivalent-Concentration η eines Cubikcentimeters Neuenahrer Wasser ist demnach gleich 0,0000289428. Nach der Formel

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$$

kann man hieraus die Aequivalent-Leitfähigkeit Λ bei 34,2 ° C. berechnen und findet so für dieselbe, bezogen auf Ohm-cm, den Werth **96,74**.

H. Koeppe*) hat bei seinen physikalisch-chemischen Mineralwasser-Analysen die Bestimmung der Leitfähigkeit derart ausgewerthet, dass er das Mineralwasser mit einer Kochsalzlösung gleicher Leitfähigkeit

*) Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer. Archiv der Balneotherapie und Hydrotherapie **1**, Heft 8, 1898. — Physikalische Chemie in der Medicin. Wien, 1900, S. 132.

verglich, und die Ionenconcentration beider gleich setzte. Doch ist er sich bewusst, dass er auf diesem Wege nur mit einer gewissen, nicht einmal sehr grossen Annäherung den Gehalt des Mineralwassers an freien Ionen ermitteln kann. Lösungen gleicher Leitfähigkeit besitzen durchaus nicht gleiche Ionenconcentration, denn die Leitfähigkeit hängt nicht nur von der Menge der freien Ionen, sondern auch von deren Wanderungs-Geschwindigkeit ab, welch' letztere für verschiedene Ionen verschieden ist. Wir haben in unserer Schrift über den Rhenser Sprudel*) den Grad der Unsicherheit dieser Berechnungsweise zahlenmässig dargethan. Die Ausführung einer ähnlichen Rechnung erübrigt daher wohl an dieser Stelle, um so mehr, als der Vergleich eines Wassers, welches, wie das vorliegende, ausserordentlich vorwaltend Bicarbonat-Ionen enthält, mit einer Kochsalzlösung besonders unzweckmässig erscheint.

Zu einer exacteren Ableitung des Dissociationsgrades einer Salzlösung als auf dem von Koeppe betretenen Wege des Vergleiches mit anderen Lösungen gelangt man mit Hilfe des Gesetzes von Kohlrausch. Bezeichnet man mit $\Delta\varphi$ die Aequivalent-Leitfähigkeit einer Salzlösung von der Verdünnung φ, mit l_A die Aequivalent-Leitfähigkeit ihres Anions und mit l_K diejenige ihres Kations, so ist der Dissociationsgrad

$$\alpha = \frac{\Delta\varphi}{l_A + l_K}.$$

Für complexe Salzlösungen, wie sie Mineralwasser darstellen, ist diese Formel offenbar dann anwendbar, wenn man für l_A und l_K die mittleren Leitfähigkeiten aller vorhandenen Anionen bezw. Kationen unter Berücksichtigung ihrer relativen Menge einsetzt. Man muss auf diesem Wege zu einem absolut richtigen Resultat gelangen, sobald man die der Rechnung zu Grunde liegenden Constanten für alle einzelnen l_A und l_K mit hinreichender Genauigkeit kennt. Das ist nun leider zur Zeit noch nicht für alle Ionen in gleichem Maasse der Fall und es können auch die so gewonnenen Ergebnisse deshalb nur als angenäherte gelten. Doch dürften sie den, aus den Versuchsresultaten bei genauerer Feststellung aller Fundamentalwerthe jederzeit abzuleitenden, endgiltigen Grössen bereits recht nahe kommen. Indem wir wegen der Formel, nach welcher die Berechnung im speciellen ausgeführt wird, auf eine

*) S. 24.

an anderer Stelle veröffentlichte Abhandlung des einen von uns*) verweisen, begnügen wir uns hier mit der Anführung des Ergebnisses.

Hiernach ist der mittlere Dissociationsgrad des Wassers des Grossen Sprudels zu Neuenahr

0,790.

Das heisst: Soweit unsere heutige Kenntniss der Werthe für l_A und l_K einen Schluss erlaubt, und soweit die auf S. 226 u. 227 gemachten Annahmen über die Art der Ionen richtig sind, in welche die vorhandenen Salzmolecüle zerfallen, befinden sich von den im Wasser des Grossen Sprudels zu Neuenahr gelöst enthaltenen Salzmolecülen 79,0 Procent im Ionenzustand, während 21,0 Procent als ungespaltene »neutrale« Molecüle vorhanden sind.

Wir wiederholen ausdrücklich, dass bei dieser Berechnungsart der Einfluss der Hydrolyse, ebenso wie eine etwaige merkliche Dissociation der freien Kohlensäure vernachlässigt ist. Einen erheblichen Einfluss dürften — wie weiter unten gezeigt wird — diese Factoren im vorliegenden Fall nicht ausüben.

Gefrierpunkt-Erniedrigung.

Die Bestimmung der Gefrierpunkt-Erniedrigung erfolgte mit Hilfe des bekannten Apparates von Beckmann. Für die Einhaltung einer möglichst geringen Unterkühlung wurde bei Ausführung der Untersuchung Sorge getragen. Die Bestimmungen wurden direct an der Quelle an Wasser ausgeführt, das in gleicher Weise, wie das zur Kohlensäurebestimmung entnommene (vergl. S. 212), in Flaschen abgefüllt wurde. Dieselben wurden bis zum Rande gefüllt, sorgfältig gasdicht verstopft und zunächst in Eis stark gekühlt. Unter möglichster Vermeidung starker Bewegung wurde das Wasser dann in das gleichfalls eisgekühlte Gefriergefäss des Beckmann'schen Apparates übergefüllt, so dass man glauben durfte — soweit dies experimentell im Bereich des Möglichen lag — das Wasser mit seinem vollen natürlichen Kohlensäuregehalt zur Untersuchung gebracht zu haben.

Bei dieser konnten dieselben Beobachtungen gemacht werden, die auch Koeppe wahrgenommen hat. Nach erfolgtem Aufthauen des gefrorenen Mineralwassers stieg der Gefrierpunkt in Folge Entweichens gasförmiger Kohlensäure an.

*) L. Grünhut, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1902, S. 647.

Koeppe nahm an, und wir sind ihm in dieser Deutung der Ergebnisse in unserer Arbeit über den Rhenser Sprudel ohne experimentelle Nachprüfung gefolgt, dass der niedrigste beobachtete Gefrierpunkt zu Anfang einer Versuchsreihe — wir bezeichnen diesen Werth in der Folge als den Initialgefrierpunkt — als Gefrierpunkt des Wassers mit vollem Kohlensäuregehalt angesehen werden müsse, während ihm die Zahl, welche abgelesen wurde, wenn das Wasser nach dem Aufthauen eine eben beginnende Trübung zeigte, als Gefrierpunkt des von der freien Kohlensäure eben völlig befreiten Wassers galt.

Wir fanden am Wasser des Grossen Sprudels zu Neuenahr

Initialgefrierpunkt:

$\Delta = -0{,}110^0$ C.
$-0{,}120^0$ C.
$-0{,}109^0$ C.
$-0{,}120^0$ C.
$-0{,}118^0$ C.

Mittel = $-$ **0,115**^{0} C.

bei eben beginnender Trübung:

$\Delta = -0{,}093^0$ C.
$-0{,}098^0$ C.
$-0{,}095^0$ C.
$-0{,}095^0$ C.

Mittel = $-$ **0,095**^{0} C.

Die Differenz beider Mittelwerthe, die nach Koeppe der gelösten Kohlensäure entsprechen soll, beträgt folglich

$\Delta =$ **0,020**^{0} C.

Auf die Discussion dieses letzten Werthes kommen wir später noch zurück.

Nach Raoult zeigt eine Auflösung von 1 Mole Rohrzucker in 1 Kilogramm Wasser eine Gefrierpunkt-Depression $\Delta = 1{,}85^0$ C. Man findet folglich die osmotische Concentration einer wässrigen Lösung, wenn man ihre Gefrierpunkt-Erniedrigung durch 1,85 dividirt. Freilich sind diese Angaben, streng genommen, nicht direct mit den üblichen analytischen Angaben vergleichbar, denn sie beziehen sich auf Molen in 1 Kilogramm Lösungsmittel, während die Analyse Molen in 1 Liter Lösung angibt. Für so verdünnte Salzlösungen, wie das vorliegende Mineralwasser, sind die Unterschiede zwischen beiden Concentrations-

angaben so gering, dass eine Umrechnung von der einen auf die andere, für welche Abegg eine Formel angegeben hat, unterbleiben kann.

Die osmotische Concentration der im Wasser des Grossen Sprudels zu Neuenahr in dem Momente gelösten Stoffe, in welchem eben beginnende Trübung eintritt, findet man aus $\Delta = -0{,}095^0$ C. zu

$$\frac{-0{,}095}{-1{,}85} = \mathbf{0{,}051351\ Molen.}$$

Dieses Ergebniss ist zunächst insofern auffallend, als die chemische Analyse ergeben hatte, dass unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation die Zahl der Molen, welche den gelösten, nicht gasförmigen Stoffen entsprechen, in 1 Liter Mineralwasser 0,051052 beträgt. Die kryoskopische Untersuchung ergab demgegenüber ein Plus von

0,000299 Molen in 1 Liter.

In Wahrheit ist diese Differenz jedoch grösser, denn die Bestimmung der Leitfähigkeit hatte gelehrt, dass die Salzmolecüle im Mittel nur zu 79,0 Procent dissociirt sind. Die osmotische Concentration, welche der gefundenen chemischen Zusammensetzung entspricht, ist also thatsächlich geringer als 0,051052. Wie gross sie in Wirklichkeit ist, lässt sich nicht genau ermitteln, weil neben Molecülen, die in 2 Ionen zerfallen, auch noch solche vorhanden sind, die in 3 Ionen sich spalten. Eine gesonderte Berechnung für beide Gruppen ist aber nur unter einigen willkürlichen Voraussetzungen möglich.

Um dennoch wenigstens ein Bild zu erhalten, wie gross annähernd die wahre Differenz zwischen dem kryoskopischen und dem chemischen Ergebniss sein mag, berechneten wir die osmotische Concentration auf folgende Weise.

Versteht man mit van 't Hoff unter dem Dissociationscoefficienten i die Summe der ungespaltenen Molecüle + Ionen, welche in Folge der Dissociation aus 1 g-Molecül Salz hervorgehen, bezeichnet man ferner mit k die Anzahl der Ionen, in welche das Molecül sich zu spalten vermag und schliesslich mit α den Dissociationsgrad, so ist

$$i = 1 + (k - 1)\ \alpha.$$

Multiplicirt man i mit der Molecül-Concentration (bezogen auf g in 1 Liter), so erhält man offenbar die osmotische Concentration der Lösung.

Aus der Tabelle auf S. 226 ergiebt sich folgende summarische Zusammensetzung des Mineralwassers:

Einwerthige Kationen (Ka·) . .	16,5946	Milli-Molen
Zweiwerthige Kationen (Ka··) . .	6,1740	« «
Einwerthige Anionen (An') . . .	27,6239	« «
Zweiwerthige Anionen (An'') . .	0,6594	« «

Nimmt man an, dass vor der Dissociation alle zweiwerthigen Anionen mit einwerthigen Kationen zu Salzen verbunden waren,*) während die einwerthigen Anionen mit dem Rest der einwerthigen und mit den zweiwerthigen Kationen vereinigt waren, so ergiebt sich folgende Gruppirung:

$$0{,}6594\ \text{An}'' + 2 \times 0{,}6594\ \text{Ka}^{\cdot} = 0{,}6594\ \text{Milli-Molen Salze}$$
$$15{,}2758\ \text{An}' + 15{,}2758\ \text{Ka}^{\cdot} = 15{,}2758\ « \quad « \quad «$$
$$2 \times 6{,}1740\ \text{An}' + 6{,}1740\ \text{Ka}^{\cdot\cdot} = 6{,}1740\ « \quad « \quad «$$

22,1092 Milli-Molen.

Hiernach enthielte 1 Liter Mineralwasser 0,022109 Molen Salze. Aus diesen würden aber, wie S. 226 lehrt, 0,051052 Molen Ionen hervorgehen, folglich ist im Mittel

$$k = \frac{0{,}051052}{0{,}022109} = 2{,}309105.$$

Berücksichtigt man, dass wir $\alpha = 0{,}790$ fanden, so ergiebt sich

$$i = 2{,}034193.$$

Durch Multiplication dieses Werthes mit der Molecül-Concentration 0,022109 findet man die auf Grund der elektrolytischen Dissociation zu erwartende osmotische Concentration. Diese ist gleich

0,044974 Molen in 1 Liter.

Macht man an Stelle der obigen Voraussetzung die entgegengesetzte, es seien die zweiwerthigen Anionen ursprünglich mit zweiwerthigen Kationen zu Salzen verbunden gewesen, und führt im Uebrigen die Rechnung in gleicher Weise durch, so gelangt man für die osmotische Concentration zu dem Werth

0,045113 Molen in 1 Liter.

Vergleicht man diesen Werth mit dem zuvor abgeleiteten, so erkennt man, dass die gemachten Annahmen über die ursprünglich vorhanden

*) Es stimmt dies auch mit den Annahmen überein, die man bei der Berechnung der Mineralwasser-Analysen auf Salze allgemein bisher gemacht hat.

gewesenen Salze auf das Resultat nur einen sehr geringen Einfluss ausüben. Die Voraussetzungen, welche der Rechnung zu Grunde gelegt wurden, stellen offenbar die beiden extremen Möglichkeiten dar und der wahre Werth muss zwischen beiden liegen. Wir werden deshalb zunächst den Mittelwerth

0,045044 Molen in 1 Liter

für den wahrscheinlichsten halten.

Beeinflussen auch — wie eben gezeigt wurde — die willkürlichen Annahmen über die ursprünglich vorhandenen Salze das Resultat nicht wesentlich, so wird man sich bei Gebrauch dieser Zahl immer daran erinnern müssen, dass auch noch andere Voraussetzungen gemacht wurden, die auf das Ergebniss einen viel stärkeren Einfluss ausüben müssen. Zunächst ist bereits der Werth $\alpha = 0,790$ aus den oben (S. 230) angeführten Gründen mit einer gewissen Unsicherheit belastet. Dazu kommt, dass wir — indem wir die Formel $i = 1 + (k - 1)\alpha$ anwendeten — stillschweigend voraussetzten, dass jedes im Mineralwasser vorhandene Molecül zu 79 % dissociirt ist. In Wahrheit stellt aber $\alpha = 0,790$ den mittleren Dissociationsgrad aller vorhandenen Molecüle dar, und es werden einzelne derselben erheblich schwächer, andere stärker dissociirt sein. Für die vorhandenen Salze mag der so begangene Fehler noch verhältnissmässig gering sein, denn der Dissociationsgrad ist für fast alle Salze bei gleicher Concentration von gleicher Grössenordnung und die Concentrationsunterschiede sind im vorliegenden Falle ihrem absoluten Werthe nach unerheblich. Einen merklichen Fehler werden wir dagegen für die Kieselsäure begangen haben, deren Dissociation als schwache Säure in ihren rein wässrigen Lösungen fast gleich Null ist. Besteht auch die Möglichkeit, dass dem gegenüber im Mineralwasser durch die Gegenwart anderer Ionen eine geringe Dissociation auch dieses Bestandtheiles zu Stande kommt, so lohnt es immerhin, die ganze Rechnung unter der Voraussetzung zu wiederholen, dass die Kieselsäure nicht dissociirt ist.

Ist die Kieselsäure in nicht dissociirtem Zustande im Mineralwasser vorhanden, so nimmt sie auch an der elektrolytischen Leitung nicht Theil. Dann ändert sich bereits die Berechnung des mittleren Dissociationsgrades, die wir oben auf die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ gründeten, und wir erhalten nunmehr für den mittleren Dissociationsgrad aller nicht gasförmigen, gelösten Stoffe mit Ausnahme der Kieselsäure

$$\alpha = 0,837.$$

Berechnen wir weiter nochmals k unter Fortlassung der Kieselsäure und hieraus i mit Hilfe dieses neuen Werthes von α, so erhalten wir — indem wir wieder die zweierlei Annahmen über die ursprüngliche Bindung zu Salzen machen — das eine Mal 0,045688 Molen, das andere Mal 0,045795 Molen, im Mittel

0,045742 Molen in 1 Liter.

Hierzu kommen noch 0,000352 Molen nicht dissociirte Kieselsäure und es ergibt sich nach Addition derselben als wahrscheinlichster Werth für die auf Grund der elektrolytischen Dissociation zu erwartende osmotische Concentration des kohlensäurefreien Wassers

0,046094 Molen in 1 Liter.

Hiernach beträgt die von uns gesuchte Differenz zwischen den Ergebnissen der kryoskopischen Bestimmung der osmotischen Concentration und der durch Rechnung aus der chemischen Analyse abgeleiteten

0,005257 Molen in 1 Liter.

Dieser Differenz entspricht eine Gefrierpunkt-Erniedrigung von 0,010° C. Nimmt man mit Abegg die Genauigkeitsgrenze der Gefrierpunktbestimmung mit Beckmann's Apparat zu ± 0,01° C. an, so könnte man der Meinung zuneigen, es sei ein Unterschied zwischen der kryoskopisch ermittelten und der aus der Analyse berechneten osmotischen Concentration im vorliegenden Falle nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Berücksichtigt man jedoch, dass bei allen alkalischen Mineralwassern, die bisher einwandfrei untersucht wurden, eine solche Differenz zur Beobachtung gelangte, und beachtet man ferner, dass die Differenz im vorliegenden Falle dasselbe Vorzeichen trägt, wie in den übrigen Fällen, so wird man zugeben, dass dennoch einige Wahrscheinlichkeit für ihre Realität besteht. Auch glauben wir, bei unseren Gefrierpunktbestimmungen mit solcher Sorgfalt verfahren zu sein, dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler nicht das oben erwähnte höchste Ausmass von 0,01° C. erreicht haben.

Analoge Ergebnisse, zu denen Koeppe bei der Untersuchung des Liebensteiner Stahlwassers gelangt war, hatten ihn zu der Annahme geführt, dass in derartigen Mineralwassern noch Stoffe vorhanden sind, welche durch die chemische, in der üblichen Weise ausgeführte Analyse nicht mit bestimmt werden. Wir haben an verschiedenen Stellen bereits

zu erkennen gegeben, dass wir wenig geneigt sind, uns diesem, für den Chemiker äusserst unbefriedigenden Erklärungsversuch anzuschliessen.

In unserer Arbeit über den Rhenser Sprudel hatten wir in erster Linie hydrolytische Vorgänge zur Erklärung der beobachteten Thatsachen herangezogen und hatten in dieser Beziehung vor allem auf die Bicarbonate hingewiesen, von denen auch das vorliegende Wasser — entsprechend seinem Gehalte an 25,4061 Milli-Molen HCO_3' — vorwaltende Mengen enthält, die in der That nach Austreibung der freien Kohlensäure einer Hydrolyse unterliegen müssen.

Wie in einer besonderen Abhandlung des einen von uns*) näher auseinandergesetzt wurde, befriedigt diese Erklärung nur, so lange wir sie lediglich in qualitativer Hinsicht betrachten. Sie scheint uns jedoch im Stich zu lassen, sobald wir sie in quantitativer Beziehung näher verfolgen. Ueberträgt man die Erfahrungen, welche man an reinen wässrigen Lösungen gemacht hat. auf Mineralwasser, so würde die Hydrolyse der Carbonate im vorliegenden Falle eine Steigerung der osmotischen Concentration erwarten lassen, die noch nicht einmal dem hundertsten Theil der von uns beobachteten Differenz entspräche.

Der eine von uns hat an der citirten Stelle die Möglichkeit hervorgehoben, dass die Hydrolyse der Carbonate durch die Gegenwart der Ionen anderer Salze eine erhebliche Steigerung erfahren haben kann. Wir haben die in Aussicht genommene experimentelle Prüfung dieser Annahme bisher noch nicht durchführen können. Immerhin glauben wir nicht, nachdem wir jetzt durch die in dieser Abhandlung zum ersten Male angewendete neue Berechnungsweise, namentlich auch bei anderen Mineralwassern, die volle Grösse der fraglichen Differenz**) kennen gelernt haben, dass die Hydrolyse der Carbonate durch die Gegenwart fremder Ionen bis zur Höhe dieser Differenz gesteigert werden kann. Neben der Hydrolyse wären also doch wohl noch andere Momente zur Erklärung heranzuziehen.

Die vorstehenden Sätze waren bereits niedergeschrieben als die kritischen Studien über die physikalische Analyse der Mineralwasser von M. Roloff***) erschienen. Indem wir uns vorbehalten einige andere

*) L. Grünhut, Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, S. 648.

**) Beim Rhenser Sprudel beträgt sie beispielsweise 0,017356 Molen in 1 Liter.

***) Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, S. 964 und 994.

Punkte dieser Abhandlung an anderer Stelle zu erörtern, wollen wir hier nur hervorheben, dass Roloff die fragliche Differenz dadurch erklärt, dass das Wasser in dem Moment, in welchem durch Carbonatausscheidung Trübung eintritt, doch noch freie Kohlensäure enthält. Ihrer Menge müsste dann das Plus entsprechen, welches die kryoskopisch ermittelte osmotische Concentration gegenüber der aus der Analyse und der Leitfähigkeit berechneten Salzconcentration aufweist. Da uns die von Roloff zur Begründung seiner Anschauung entwickelten theoretischen Gründe wahrscheinlich erschienen, beschlossen wir eine experimentelle Prüfung der Frage in diesem Sinne vorzunehmen.

Wir begaben uns deshalb am 4. und 5. October 1902 nochmals nach Neuenahr, um an frisch entnommenem Wasser an Ort und Stelle erneut den Gefrierpunkt im Moment der eben beginnenden Trübung festzustellen. Wir fanden hierbei in vollster Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Werthen im Mittel

$$\Delta = -0{,}095\,^0\,C.$$

Das wiederaufgethaute Wasser von sämmtlichen Versuchen brachten wir sofort aus der Gefrierröhre in eines der bekannten mit Calciumhydroxyd beschickten, gewogenen Kölbchen, und führten in den so vereinigten Wassermengen alsdann eine sorgfältige Kohlensäurebestimmung aus.*) Dieselbe ergab

1,295950 *g* Gesammt-Kohlensäure in 1 Liter.

Die Menge der gebundenen Bicarbonat-Kohlensäure betrug nach S. 220 1.115354 p. M., entsprechend 1,117868 *g* in 1 Liter Mineralwasser. Das Mineralwasser enthielt also thatsächlich in dem Augenblick, in dem es die Gefrierpunkterniedrigung $\Delta = 0{,}095^0$ C. ergab, noch 1,295950 — 1,117868

= **0,178082** *g* freie Kohlensäure in 1 Liter.

Dieser Werth entspricht

0,004047 Molen in 1 Liter;

er entspricht folglich der von uns gefundenen Differenz (0,005257 Molen) innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen. Die Differenz lässt sich also im vorliegenden Fall ohne weiteres durch die noch vorhandene freie Kohlensäure erklären.

---

*) Durch blinde Versuche wurde der Einfluss eines Kohlensäuregehaltes des Calciumhydroxyds eliminirt.

Neben dieser Zurückhaltung von freier Kohlensäure spielt also offenbar die Hydrolyse der Bicarbonate nur eine sehr unbedeutende Rolle. Noch viel geringere Bedeutung dürften andere Vorgänge besitzen, deren Möglichkeit immerhin theoretisch erwogen werden muss.

Das gilt insbesondere von der Hydrolyse der B_4O_7''-Ionen. Wohl zerfallen diese hydrolytisch nach der Gleichung



$$B_4O_7'' + 7\,H_2O \rightleftarrows 4\,H_3BO_3 + 2\,OH'.$$

An Stelle eines Ions B_4O_7'' würden also 4 Molecüle H_3BO_3 und 2 Hydroxylionen treten, d. h. die osmotische Concentration der Borsäure würde in Folge der Hydrolyse auf das sechsfache gesteigert werden. Sie wäre also statt mit 0,0000085 Molen (vergl. S. 226) mit 0,000051 Molen in Rechnung zu setzen. Diese Differenz von

0,000042 Molen in 1 Liter

spielt aber im vorliegenden Falle gar keine Rolle.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der initialen Gefrierpunkt-Erniedrigung über. Das Wasser des Grossen Sprudels enthält nach S. 226 0,026206 Molen freie Kohlensäure. Bei eintretender Trübung sind, wie wir sahen, noch 0,004047 Molen zurückgeblieben. Es müssen also bis dahin 0,022159 Molen freie Kohlensäure ausgetrieben worden sein. Auf Grund dieser Ueberlegung sollte man erwarten, dass die Differenz zwischen Initialgefrierpunkt und Gefrierpunkt bei eben beginnender Trübung

0,041° C.

betrüge. Thatsächlich wurde aber — wie S. 232 bereits angegeben — nur 0,020° C. gefunden.

Hieraus geht hervor, dass bei dem erstmaligen Gefrieren des Wassers bereits eine erhebliche Menge der freien Kohlensäure entwichen war. Diese Beobachtung steht zwar im Gegensatze zu solchen, die man an einigen anderen der bisher untersuchten Mineralwasser machen konnte. Sie bietet an sich aber durchaus nichts auffälliges, denn es ist eigentlich viel merkwürdiger, dass trotz des Rührens bei der Gefrierpunktbestimmung die freie Kohlensäure in einigen Fällen bis zum erstmaligen Frieren vollständig in Lösung geblieben ist, als dass sie im vorliegenden Falle theilweise entwichen ist.

Wir enthalten uns, Schlüsse an die Wahrnehmung zu knüpfen, dass trotz des partiellen Entweichens von freier Kohlensäure die Einzel-Bestimmungen der Initialgefrierpunkte relativ gut unter einander überein-

stimmen. Es bleiben also immer etwa die gleichen Mengen freier Kohlensäure im Mineralwasser bis zum erstmaligen Frieren zurück. Diese Mengen entsprechen

0,014858 Molen = 0,653752 *g* in 1 Liter.

In Ergänzung der bisher ausgeführten Bestimmungen nahmen wir noch eine kryoskopische Untersuchung des ausgekochten Wassers vor, das mit destillirtem Wasser wieder auf das frühere Gewicht gebracht wurde.

Das Wasser verliert beim Auskochen die ganze freie Kohlensäure, die halbgebundene sowie einen Theil der gebundenen Kohlensäure unter Hinterlassung von Monocarbonaten, ferner einen Theil der Kieselsäure, alles Eisen, Mangan, fast allen Kalk und einen Theil der Magnesia. Eine quantitative Bestimmung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia in demselben ausgekochten Wasser, das zur Ermittlung der Gefrierpunkt-Erniedrigung diente, gab folgende Resultate:

1. Bestimmung der Kieselsäure.

1 Liter ausgekochtes Wasser lieferte 0,0031 *g* Siliciumdioxyd, entsprechend . . . . { 0,000052 *g* $H^{\cdot}$ / 0,003973 *g* $HSiO_3'$ }

2. Bestimmung des Kalks.

Das in 1 erhaltene Filtrat wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt und der Niederschlag durch Glühen in Aetzkalk übergeführt. Es wurde erhalten 0,0039 *g* Aetzkalk, entsprechend . . . 0,002786 *g* $Ca^{\cdot\cdot}$

3. Bestimmung der Magnesia.

Das Filtrat von 2 lieferte 0,3419 *g* pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend . . . . 0,074791 *g* $Mg^{\cdot\cdot}$

Berücksichtigt man, dass ausser diesen Bestandtheilen noch sämmtliches $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl', Br', J' beim Auskochen zurückgeblieben sein muss, so ergibt sich — abgesehen von den zweiwerthigen Anionen — folgende Zusammensetzung des ausgekochten Wassers unter Voraussetzung vollständiger Dissociation.

	Gramm.	Milli-Molen.	Milligramm-Aequivalente.
Kationen in 1 Liter.			
Wasserstoff ($H^{\cdot}$)	0,000052	0,0513	0,0513
Kalium ($K^{\cdot}$)	0,025720	0,6570	0,6570
Natrium ($Na^{\cdot}$)	0,356138	15,4507	15,4507
Lithium ($Li^{\cdot}$)	0,000525	0,0746	0,0746
Ammonium ($NH_4^{\cdot}$)	0,001087	0,0601	0,0601
Calcium ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,002786	0,0696	0,1393
Magnesium ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,074791	3,0702	6,1404
			22,5734
Anionen in 1 Liter.			
Chlor (Cl')	0,066050	1,8632	1,8632
Brom (Br')	0,000188	0,0024	0,0024
Jod (J')	0,000003	0,00002	0,00002
Kieselsäure-Ion ($H\,Si\,O_3'$) .	0,003973	0,0513	0,0513
	0,531313	21,3504	1,9169

Da Kationen und Anionen in äquivalenter Menge vorhanden sein müssen, so können wir den Gehalt eines Liters ausgekochten Mineralwassers an den in vorstehender Aufstellung nicht mit berücksichtigten zweiwerthigen Anionen aus der Differenz (22,5734 — 1,9169) zu 20.6565 mg-Aequivalenten = 10,3283 Milli-Molen ermitteln.

Das ausgekochte Mineralwasser enthält also unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation im Liter 21,3504 + 10,3283 Milli-Molen

= **0,031679 Molen.**

Die Bestimmung des Gefrierpunktes ergab

$$\Delta = -0{,}063^{0}\ \mathrm{C.}$$
$$-0{,}062^{0}\ \mathrm{C.}$$
$$\text{Mittel}\ -\mathbf{0{,}063}^{0}\ \mathrm{C.}$$

Diesem Werth entspricht eine osmotische Concentration von

$$\frac{-0{,}063}{-1{,}85} = \mathbf{0{,}034054\ Molen.}$$

In dem ausgekochten Wasser ergibt sich also für die osmotische Concentration ebenfalls ein höherer Werth, als ihn die chemische Analyse erwarten lässt, wenn man lediglich die Ionenspaltung der Salze in Betracht zieht.

Auf eine Erklärung der Ursache dieser Differenz müssen wir zunächst noch verzichten. Vielleicht kommen theilweise auch hier hydrolytische Vorgänge in Betracht, welche die zurückbleibenden Monocarbonate in noch höherem Maasse erfahren müssen, als die Bicarbonate. Bei künftigen Untersuchungen werden wir versuchen, ob eine weiter ausgedehnte chemische Analyse des ausgekochten Wassers nähere Aufklärung geben kann.

C. Charakter des Grossen Sprudels.

Der Grosse Sprudel enthält — sofern man die alte Berechnungsweise auf Salze aus praktischen Gründen noch beibehalten will — doppelt kohlensaures Natron und doppelt kohlensaure alkalische Erden als Hauptbestandtheile, neben welchen der Gehalt an Chlornatrium und schwefelsaurem Natron zurücktritt. Es ist demnach der Grosse Sprudel ein rein alkalischer Säuerling und gehört unter diesen zu denjenigen mit mittlerem Gehalt an doppelt kohlensaurem Natron. Unter den rein alkalischen Säuerlingen nimmt der Grosse Sprudel aber eine ganz eigenartige Stellung, als alkalische Therme ein, welche Eigenart ihm seinen Weltruf erworben und gesichert hat.

In Folge dieser Eigenthümlichkeit des Grossen Sprudels sehen wir von Vergleichen mit anderen Quellen ab.

D. Vergleich der im chemischen Laboratorium Fresenius ausgeführten Untersuchungen des Grossen Sprudels.

Die beiden 1894 und 1901 eingeleiteten Untersuchungen beweisen, dass der Grosse Sprudel in seiner Zusammensetzung im Grossen und Ganzen sich gleichbleibend ist. Die neu vorliegende Untersuchung lehrt, dass die gelösten fixen Bestandtheile im Gesammten wie im Einzelnen neuerdings eine geringe Vermehrung erfahren haben. Die Einzelheiten gehen aus der nachstehenden Tabelle hervor.

Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

In 1000 Gewichtstheilen Wasser:	**E. Hintz** und **L. Grünhut.** 1901.	**R. Fresenius** und **E. Hintz.** 1894.
Doppelt kohlensaures Natron . . .	0,967708	0,890762
« « Lithion . .	0,004395	0,004067
« « Ammon . .	0,004205	0,003563
Schwefelsaures Natron	0,044646	0,044400
Chlornatrium	0,108752	0,102260
Bromnatrium	0,000242	0,000195
Jodnatrium	0,000003	0,000004
Phosphorsaures Natron	0,000879	0,000812
Arsensaures Natron	0,000270	0,000285
Doppelt borsaures Natron	0,001719	0,001400
Schwefelsaures Kali	0,057145	0,050385
Doppelt kohlensaurer Kalk . . .	0,303771	0,296657
« kohlensaure Magnesia . .	0,504029	0,487648
« kohlensaures Eisenoxydul .	0,018981	0,017472
« « Manganoxydul	0,000846	0,000846
« « Zinkoxyd . .	Spur	0,000619
Kieselsäure	0,021225	0,019503
Summe . .	2,038816	1,920878
Kohlensäure, völlig freie	1,150480	1,356910
Summe aller Bestandtheile . .	3,189296	3,277788

Der in dem Gehalt an freier Kohlensäure zwischen der neuen und der früheren Feststellung sich ergebende Unterschied ist jedenfalls theilweise darauf zurückzuführen, dass bei der Einleitung der Bestimmung der Kohlensäure im Jahre 1894 keine Vorkehr getroffen wurde, um die von dem Sprudel frei als Gas ausgeblasene Kohlensäure sicher auszuschliessen.